

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-124448

⑤ Int. Cl.³
G 01 N 21/35

識別記号 庁内整理番号
Z 7458-2G

④ 公開 平成2年(1990)5月11日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 フロンガス濃度検出方法および装置

⑰ 特 願 昭63-277630

⑱ 出 願 昭63(1988)11月1日

⑲ 発 明 者	松 本 勝	大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社 内
⑲ 発 明 者	浜 田 博文	大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社 内
⑲ 発 明 者	小 林 茂 子	大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地 大阪瓦斯株式会社 内
⑳ 出 願 人	大阪瓦斯株式会社	大阪府大阪市東区平野町5丁目1番地
㉑ 代 理 人	弁理士 西教 圭一郎	外2名

明 細 書

1. 発明の名称

フロンガス濃度検出方法および装置

2. 特許請求の範囲

(1) フロンガスを含む被測定ガスが流通されるサンプルセルと、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長を含む赤外線を吸収しないガスを封入した比較セルとを、前記赤外線を照射し、

サンプルセルと比較セルとをそれぞれ通過した前記赤外線の強度に基づいてフロンガス濃度を検出することを特徴とするフロンガス濃度検出方法、

(2) フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長を含む赤外線を発生する赤外線光源と、

前記光源からの赤外線が照射され、フロンガスを含む被測定ガスが流通されるサンプルセルと、

前記光源からの赤外線が照射され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収しない比較用ガスを封入した比較セルと、

サンプルセルと比較セルとをそれぞれ通過した赤外線の強度を検出する検出手段と、

前記光源から前記検出手段の光経路の途中に介在され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光のみを通過させる光選択通過手段とを含むことを特徴とするフロンガス濃度検出装置、

(3) 前記検出手段は、

変位可能な仕切部材によつて相互に気密に形成される2つの部屋を有し、一方の部屋には、サンプルセルを経た赤外線が照射され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収するガスが充填され、他方の部屋には、比較セルを経た赤外線が照射され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収しないガスが充填される、そのようなケーシングと、

前記赤外線を断続して、このケーシングに照射するチヨツバと、

仕切部材の変位を検出して電気信号を導出する手段とを含むことを特徴とする特許請求の範囲第2項記載のフロンガス濃度検出装置、

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、フロンガスの濃度を検出するための方法および装置に関し、特に、たとえばppmオーダーの低濃度のフロンガス濃度を検出するための方法および装置に関する。

従来の技術

フロンガスの濃度の検出は、たとえば都市ガスの幹線導管の建設時に、地中に埋設された導管内にフロンガスを混入した要素（フロンガス濃度約0.2%）を圧入し、地中に検出孔を掘削してフロンガスの漏洩を検出して気密試験を行っている。したがって低濃度のフロンガスを簡便に検出することができ、しかも他のガスによつて誤検出を生じることなく、選択性が優れていることが望まれる。

典型的な先行技術は第6図に示されている。この先行技術では、電気ヒータ1によつてたとえば約800℃の高温度に加熱される白金電極2を陽極として正電位を印加し、この近くに陰極3を配置しこの陰極3に負電位を与える。陽極2と陰極3との間にフロンガスがあると、陽イオンの放射

く、したがってイオン電流は減少する。このイオン電流の減少は、不活性ガス中の親電子性分子の濃度が低いときには、その濃度に比例する。したがってガスクロマトグラフのカラムの出口をこのセル4に接続することによつて、カラムから流出してきたキャリアガス中の親電子性ガスの濃度を刻々と知ることができる。このような構成は、ガスクロマトグラフ・エレクトロン・キヤパチヤ・ディテクタと呼ばれている。

このような第7図に示す先行技術では、ガスクロマトグラフを必要とし、また放射性同位元素を使用するので、法規性もあり、このような装置を可搬型に構成することは実際には、不可能である。

発明が解決すべき課題

本発明の目的は、低濃度のフロンガスの濃度を、他のガスによつて誤検出を生じることなく、また簡便な構成で実現することができるようにフロンガス濃度検出方法および装置を提供することである。

課題を解決するための手段

が急激に増大し、電流が大幅に増加する。

このような第6図に示されている先行技術では、フロンガスだけでなく、その他のハロゲン化物および炭化水素類などによつても、陽極2と陰極3との間に流れる電流が変化する。

したがってフロンガスのみの濃度を高精度に測定することができないという問題がある。

他の先行技術は第7図に示されている。小さなセル4内に、放射性同位元素、たとえばトリチウムの線源7を封入しておき、その中に要素ガスなどの不活性ガスを満たしておく。同位元素からの β 線によつて要素ガスはイオン化され、セラミツク絶縁体5で支持されている陽極6に電圧をかけおくとイオン電流が流れる。セル4には入口8と出口9とが設けられる。フロンガスのような電子を吸収する能力の強い分子（親電子性分子）が入ってくると、その分子は電子を吸収してそのイオンとなる。その電荷を帯びた分子は、自由電子よりも移動速度が遅いので、陽極6に到達する時間が長く、また正イオンとの再結合の度合いが高

本発明は、フロンガスを含む被測定ガスが流過されるサンプルセルと、

フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長を含む赤外線を吸収しないガスを封入した比較セルと、前記赤外線を照射し、

サンプルセルと比較セルとをそれぞれ通過した前記赤外線の強度に基づいてフロンガス濃度を検出することを特徴とするフロンガス濃度検出方法である。

また本発明は、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長を含む赤外線を発生する赤外線光源と、

前記光源からの赤外線が照射され、フロンガスを含む被測定ガスが流過されるサンプルセルと、

前記光源からの赤外線が照射され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収しない比較用ガスを封入した比較セルと、

サンプルセルと比較セルとをそれぞれ通過した赤外線の強度を検出する検出手段と、

前記光源から前記検出手段の光経路の途中に介在され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波

長の光のみを通過させる光選択通過手段とを含むことを特徴とするフロンガス濃度検出装置である。

また本発明の前記検出手段の一例は、

変位可能な仕切部材によつて相互に気密に形成される2つの部屋を有し、一方の部屋には、サンプルセルを経た赤外線が照射され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収するガスが充填され、他方の部屋には、比較セルを経た赤外線が照射され、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収しないガスが充填される、そのようなケーシングと、

前記赤外線を断続して、このケーシングに照射するチヨツパと、

仕切部材の変位を検出して電気信号を導出する手段とを含むことを特徴とする。

作 用

本発明に従えば、フロンガスを含む被測定ガスが流過するサンプルセルに、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長を有する赤外線が照射される。この波長は約900～1200 cm^{-1} である。

赤外線光源11はフロンガスのC-F伸縮振動モードの波長を含む赤外線を発生し、この発生するフロンガスのC-F伸縮振動モードの波長は、たとえば900～1200 cm^{-1} であり、その最大スペクトル強度は約900 cm^{-1} で得られる。この赤外線光源11からの赤外線は、フィルタ12に導かれる。このフィルタ12は、フロンガスのC-F伸縮振動モードの波長のみを通過させる。フィルタ12からの光は、たとえば岩塩などの赤外線の透光性材料から成るサンプルセル13と、赤外線の透光性材料から成る比較セル14とに照射される。サンプルセル13内には、フロンガスを含む被測定ガスが入口15から導入され、出口16から排出される。比較セル14内には、赤外線、特にフロンガスのC-F伸縮振動モードの波長の光を吸収しないガス、たとえば N_2 、 CO_2 、 H_2O 、 CO などのガスを封入しておく。サンプルセル13を通過した赤外線および比較セル14を通過した赤外線の各強度は、検出手段17によつて検出される。

このようなフロンガスのC-F伸縮振動モードの波長はフロンガスによつて選択的に吸収され、その他のガス、たとえば N_2 、 O_2 、 H_2O 、 CO_2 、 CO 、フロンガス以外のハロゲン化物、および炭化水素類などによつては吸収されない。

もう1つの比較セルには、赤外線を吸収しないガスを封入しておく。サンプルセルと比較セルとに赤外線光源から赤外線を照射し、そのサンプルセルと比較セルとを通過した赤外線の強度を個別的に測定する。サンプルセルを通過した赤外線の強度と、比較セルを通過した赤外線の強度とに基づいて、赤外線光源の出力強度に依存することなしに、被測定ガスに含まれているフロンガス濃度を検出することができる。このようにして高精度でフロンガス濃度を測定することが可能になる。しかもこのような構成は比較的簡単に実現することができ、可搬型とすることができ、好都合である。

実施例

第1図は本発明の一実施例のブロック図である。

第2図は検出手段17の具体的な構成を示す断面図である。たとえば岩塩などの赤外線の透光性材料と赤外線の不透光性材料から成り、これを回転することにより、サンプルセル13および比較セル14を通過した赤外線を断続するチヨツパ23があり、この後に、赤外線の透光性材料から成るケーシング18があり、その内には可搬性を有する膜状の仕切部材19が固定されており、これによつて気密の部屋20、21がそれぞれ形成される。一方の部屋20はサンプルセル13を通過してきた赤外線が照射される。もう1つの部屋21には、比較セル14を通過した赤外線が照射される。前記一方の部屋20には、サンプルセル13に導かれる被測定ガスに含まれる濃度を検出すべきフロンガスと同一組成のフロンガスが充填される。他方の部屋21には、比較セル14に充填されている前述の N_2 などのように赤外線を吸収しないガスが充填される。仕切部材19は部屋20、21の圧力に応じて第2図の上下に変位可能である。この仕切部材19の変位は、たとえば重

ゲージなどのような検出素子22によつて電気的に検出され、その仕切部材19の変位量は電気信号として導出される。検出素子22の出力は、第1図に示される処理回路27に与えられ、これによつて表示手段28には被測定ガス中のフロンガスの濃度が表示される。チヨツバ23は、透光性材料から成る円板24に透孔25が形成され、軸線26のまわりに回転駆動される。

第3図は、セル13、14側から見たチヨツバ23の正面図である。透孔25は周方向に180度ずれて形成されている。

動作中、サンプルセル13の入口15からフロンガスを含む被測定ガスが供給されると、そのフロンガスは濃度に応じて赤外線を吸収し、これによつて検出手段17の一方の部屋20には、残余の赤外線が照射される。

比較セル14を通過する赤外線は、その強度が弱められることなく、検出手段17の他方の部屋21に与えられる。前記一方の部屋20内には、前述のようにフロンガスが充填されており、した

がつて赤外線がその部屋20に照射されることによつて赤外線が吸収されて、温度が上昇し、その部屋20内の圧力が上昇する。他方の部屋21内のガスは赤外線を吸収しないので、温度上昇はない。したがつて仕切部材19は前記他方の部屋21側に変位する。また、チヨツバ23により、前記ケーシング18に照射される赤外線が断続されるので、赤外線が遮断されると、ケーシング18は周囲に放熱することにより冷却し、仕切部材19は元に戻る。この仕切部材19の変位の大きさが検出素子22によつて検出される。この仕切部材19の変位量は、サンプルセル13内に供給される被測定ガス中のフロンガスの濃度に対応している。

比較セル14および前記他方の部屋21を設けることによつて、検出手段17では、赤外線の強度の比を検出することができ、そのため、赤外線光源11からの赤外線の強度に依存することなく、フロンガスの濃度に対応した電気信号を、検出素子22から得ることが可能である。

第4図は、本件発明者のFTIR分光光度計（フーリエ変換型赤外分光光度計）の実験結果を示すグラフである。被測定ガスはフロンガス100ppm含むN₂ガスである。吸光度、すなわちスペクトル強度のピークp1は、フロン12のC-F伸縮振動モードの最大スペクトル強度を有する波長を示し、これに近接してピークp2が存在する。さらにまたこのフロン12に特有のピークp3、p4などが存在する。これらのピークp1～p4は、フロン12ガス中に特有の波長であつて、空気、すなわちN₂、O₂、H₂O、CO₂、COなどの悪影響が全く存在しないことが確認される。

本発明に従えば、好ましくは、最大スペクトル強度を有する波長のピークp1を検出することによつて、そのスペクトル強度に対応するフロンの濃度を検出することができるけれども、その他のピークp2、p3、p4などのスペクトル強度を検出し、そのスペクトル強度に対応するフロンガスの濃度を検出するようにしてもよい。

第5図は、第4図に示される実験のベースライ

ン、すなわちスペクトル強度が小さい状態におけるスペクトル強度の拡大図である。ノイズ成分Aに比べて、フロンガスの濃度に対応する波形Bを大きくすることによつて、低濃度のフロンガスを高精度で検出することができる。フロンガス濃度を高精度で検出するには、サンプルセル13および比較セル14の赤外線が通過する光路長L1を十分に長くすればよく、そのためには、これらのセル13、14の一直線状に長く構成してもよく、あるいはまた金などを反射面とする低損失の反射鏡を用いて複数回反射を繰返してその光路長を長くするようにしてもよい。

本発明の他の実施例としてフィルタ12はセル13、14と検出手段17との間に介在されていてもよい。また赤外線光源11はC-F伸縮振動モードの波長、すなわち約900～1200cm⁻¹の赤外光を放射する構成を有していてフィルタ12を省してもよく、あるいはまた検出手段17はこのような赤外線の強度のみを検出するように構成されていてもよい。またフィルタ12

に代えて、分光器によつてフロンガスのC-D伸縮振動モードの波長のみを取出すようにしてもよい。

発明の効果

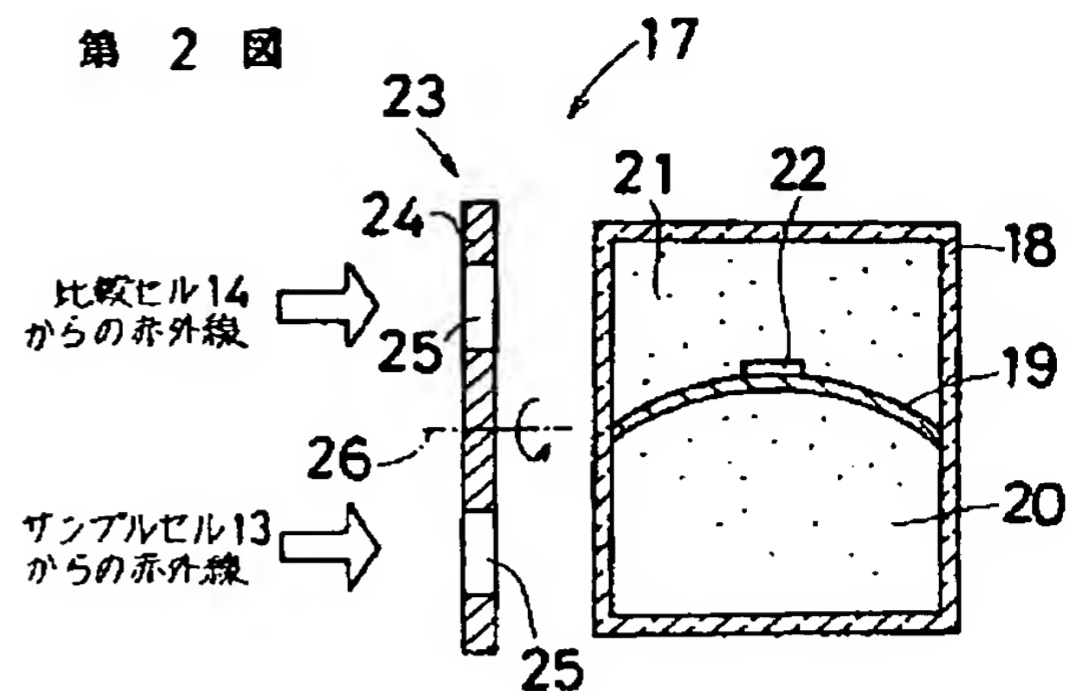
以上のように本発明によれば、フロンガス濃度をその他のガスの濃度に悪影響されることがなく高精度で検出することができ、しかも構成が簡単であり可搬型となるように構成することが可能である。

4、図面の簡単な説明

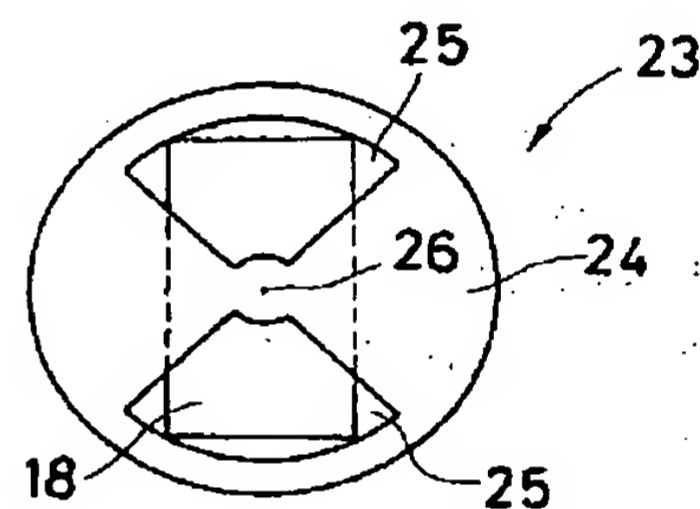
第1図は本発明の一実施例の全体のブロック図、第2図は検出手段17の具体的な構成を示す断面図、第3図はチヨツバ23の正面図、第4図および第5図は本件発明者のFTIR分光光度計の実験結果を示すグラフ、第6図は先行技術の断面図、第7図は他の先行技術の断面図である。

11…赤外線光源、12…フィルタ、13…サンプルセル、14…比較セル、17…検出手段、23…チヨツバ、27…処理手段、28…表示手段

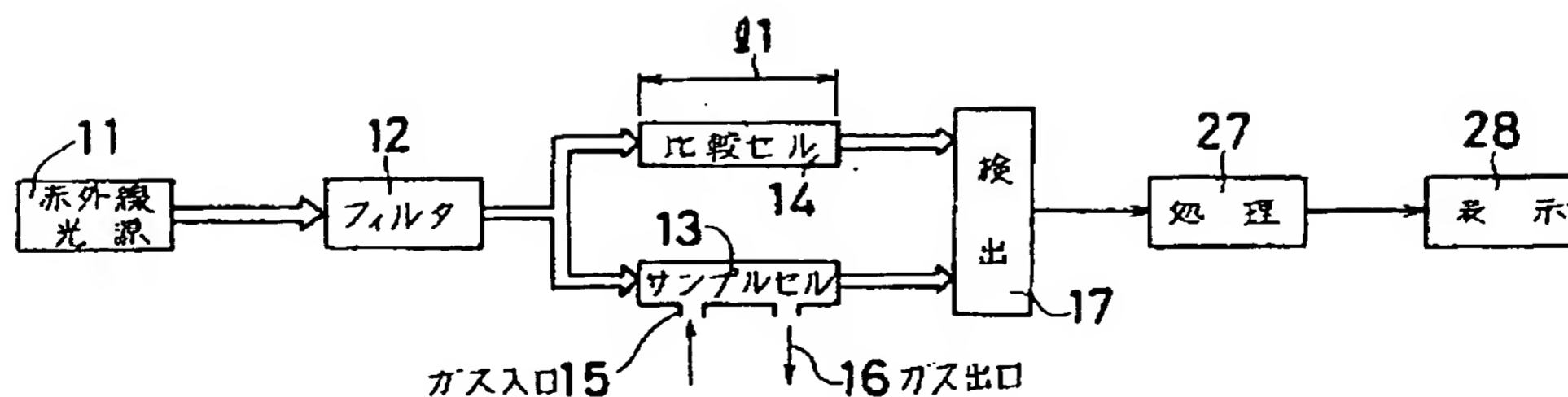
第2図



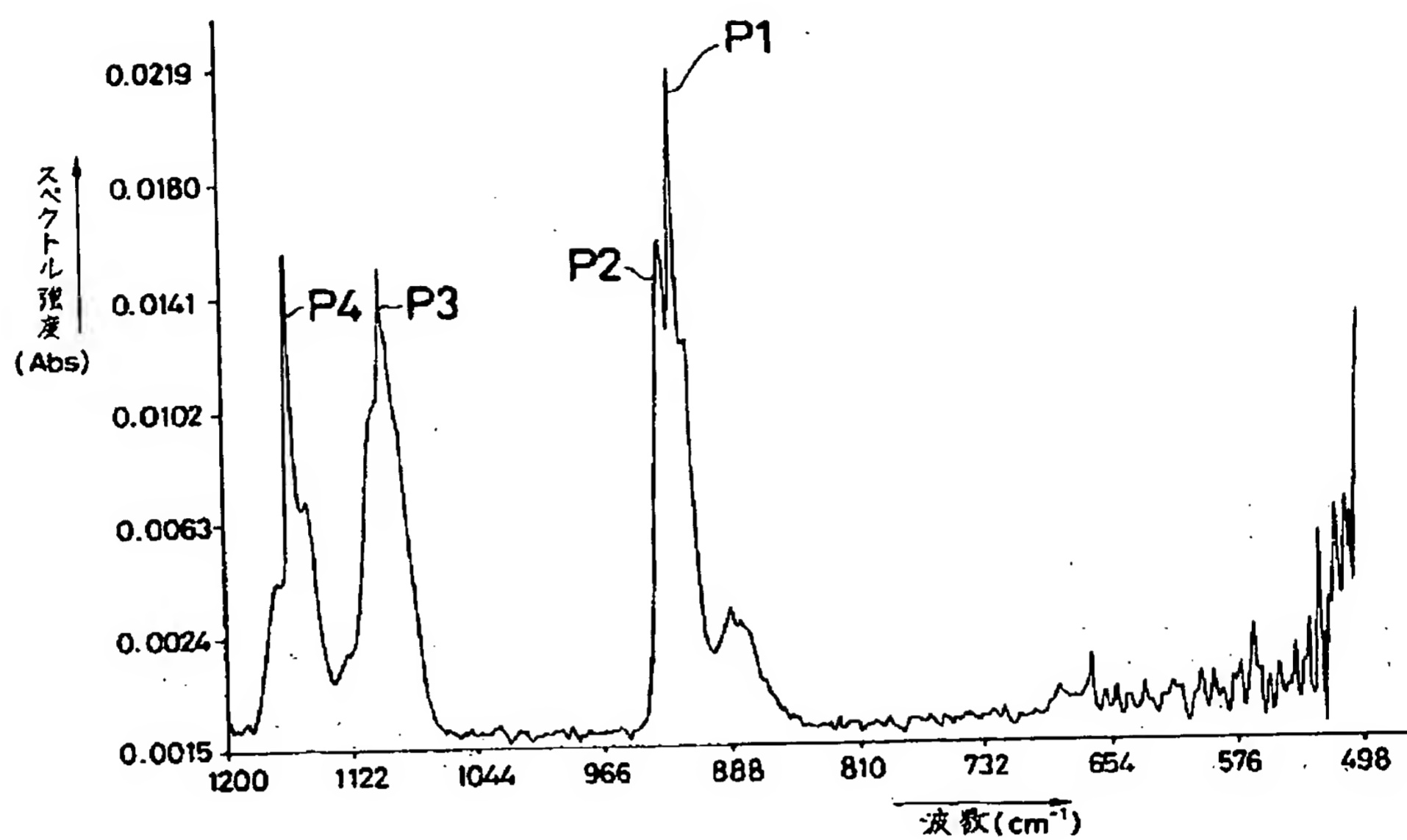
第3図



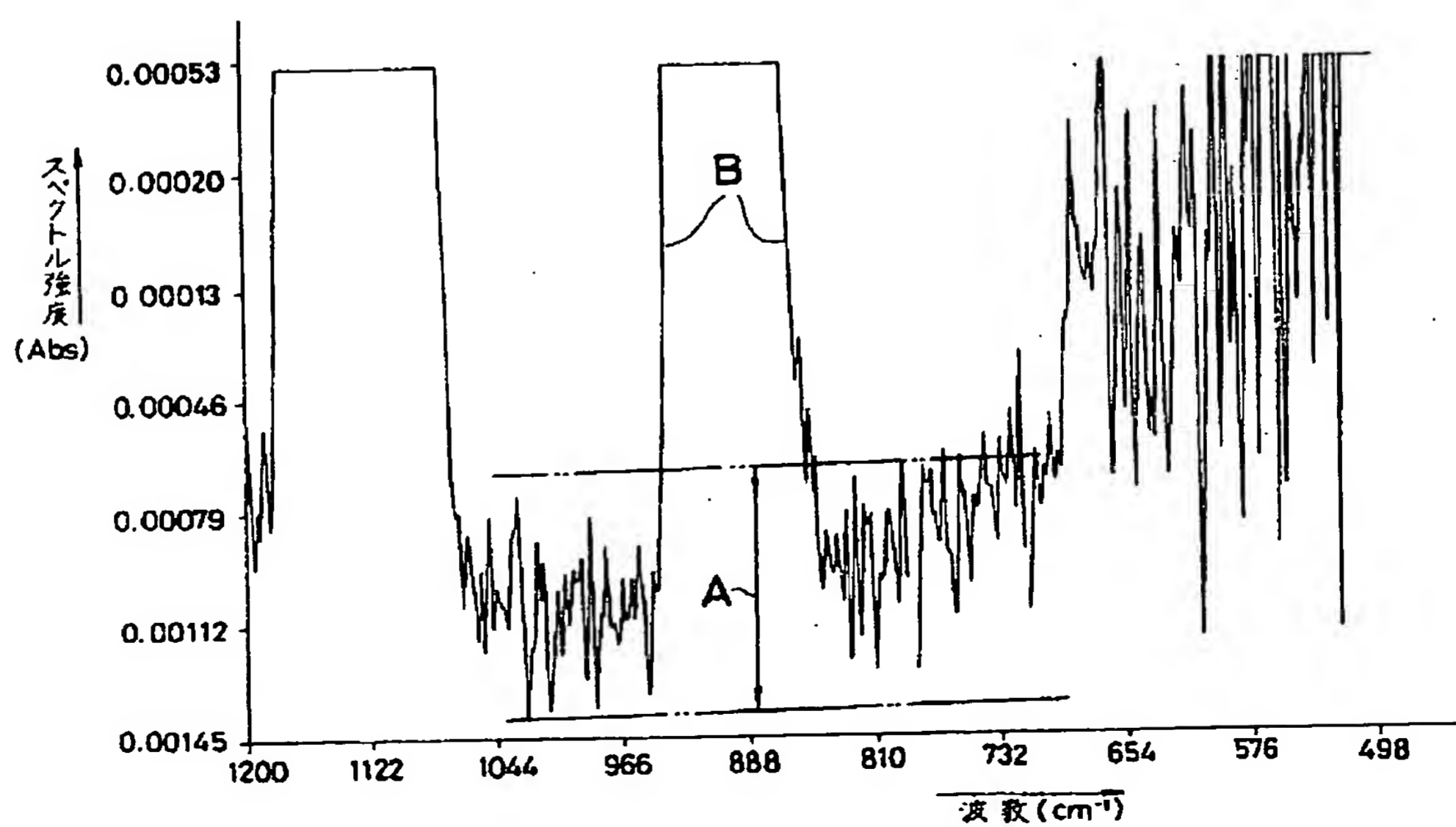
第1図



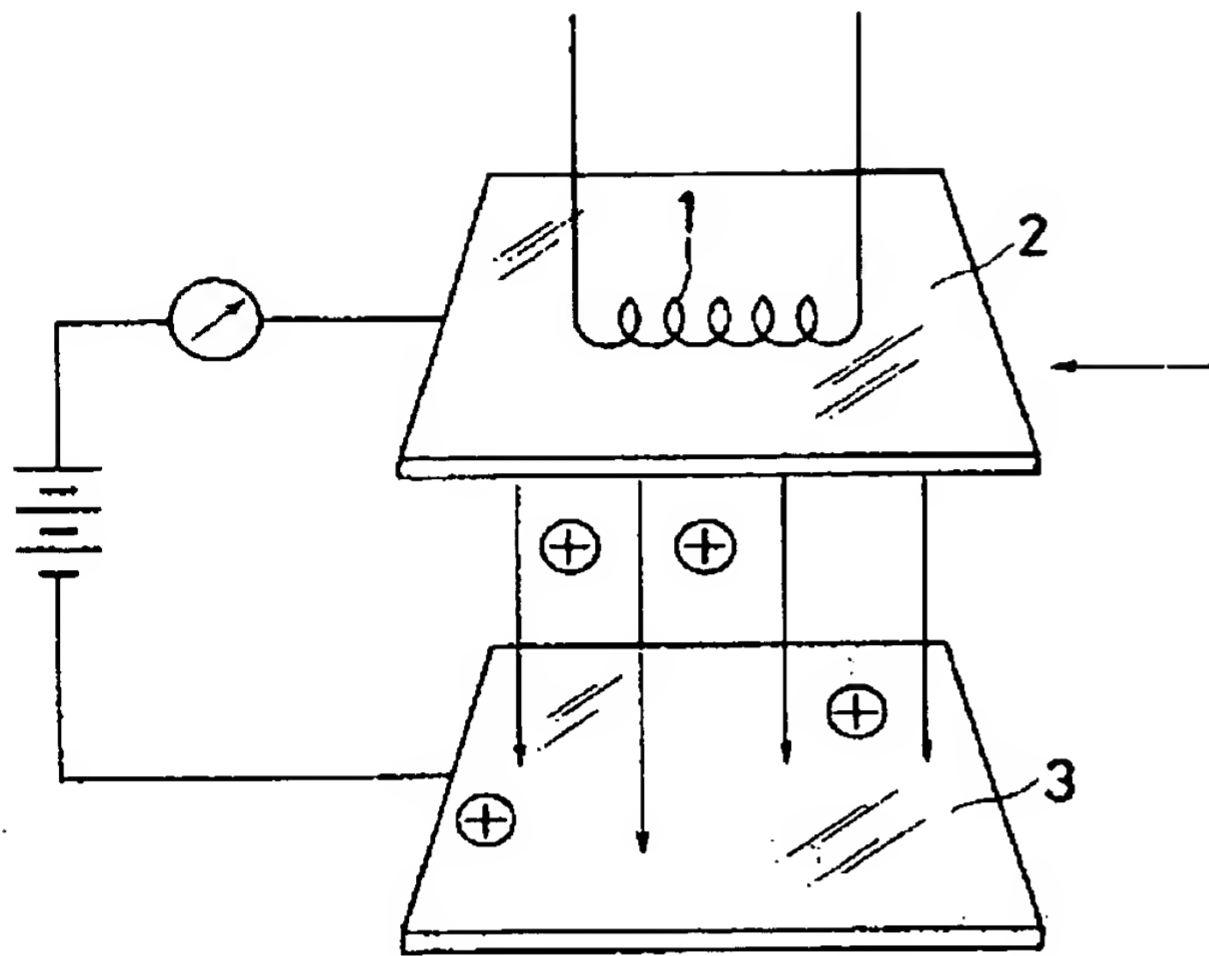
第 4 図



第 5 図



第 6 図



第 7 図

